

PCT/JP2004/090044

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月 7日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-001036
[ST. 10/C]: [JP2003-001036]

出 願 人
Applicant(s): サンスター技研株式会社

REC'D 27 FEB 2004

WIPO

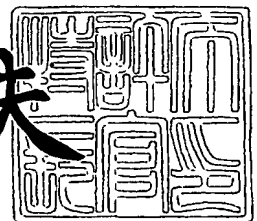
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3008883

【書類名】 特許願

【整理番号】 185562

【提出日】 平成15年 1月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05C 5/00
B05D 1/02
C08L 75/04
C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社
内

【氏名】 高田 正春

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社
内

【氏名】 越知 信二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社
内

【氏名】 奥田 伸二

【特許出願人】

【識別番号】 390008866

【住所又は居所】 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号

【氏名又は名称】 サンスター技研株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100068526

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 恭生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713270

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 機械発泡装置に用いる一液型硬化性ペースト材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめて発泡性材料を製造し、これを吐出発泡させる方法において、

上記ペースト材料として、図 1 の剪断速度と見掛け粘度の関係を示すグラフにおいて、低剪断速度領域 (0.43 sec^{-1}) の見掛け粘度 [ブルックフィールド型回転粘度計、スピンドル No. 7、2 rpm、 20°C] が $500 \sim 30000$ ポイズである点 A、B と、高剪断速度領域 (783 sec^{-1}) の見掛け粘度 [JIS

K 2220 に準拠する見掛け粘度計、 20°C] が $20 \sim 2000$ ポイズである点 C、D とで囲まれるゾーンに含まれる粘度特性を有する一液型硬化性ペースト材料

を用いることにより、緻密で均一な独立発泡の硬化物を得ることを特徴とする一液型硬化性ペースト材料の吐出発泡方法。

【請求項 2】 該一液型硬化性ペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめるのに、

ピストンがシリンダー内を往復移動して吸入工程と吐出工程を行なうピストンポンプを用い、ピストンポンプの吸入工程および／または吸入工程後においてシリンダー内に低圧ガスを供給し、次いでシリンダー内に一液型硬化性ペースト材料をバッチ式に供給し、一液型硬化性ペースト材料の供給の終了後にピストンポンプの吐出工程を行ない、吐出工程において低圧ガスおよび一液型硬化性ペースト材料を管路に吐出する手段を採用して、発泡性材料を得る請求項 1 に記載の吐出発泡方法。

【請求項 3】 該発泡性材料を製造し、これを吐出発泡させるのに、

ピストンがシリンダー内を往復移動して吸入工程と吐出工程を行なうピストンポンプ；

上記シリンダー内に所定の圧力で低圧ガスを供給するガス供給装置；

上記シリンダー内に所定の圧力で一液型硬化性ペースト材料を供給するペースト材料供給装置；

上記ピストンポンプの吸入工程および／または吸入工程後において低圧ガスを供給し、次いで一液型硬化性ペースト材料を供給し、一液型硬化性ペースト材料の供給の終了後にピストンポンプの吐出工程を行なって、上記低圧ガスおよび一液型硬化性ペースト材料を管路に吐出するように制御する制御装置；

上記制御装置により得られる発泡性材料の管路に接続して発泡性材料を吐出発泡する吐出装置

から成る機械発泡装置にて実施する請求項 1 または 2 に記載の吐出発泡方法。

【請求項 4】 該発泡性材料をシーリング材、接着剤、コーティング材、ガスケット材、パッキン、緩衝材、断熱材、発泡成形体に適用する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の吐出発泡方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 つに記載の吐出発泡方法の一液型硬化性ペースト材料として用いる、図 1 の剪断速度と見掛け粘度の関係を示すグラフにおいて、低剪断速度領域 (0.43 sec^{-1}) の見掛け粘度 [ブルックフィールド型回転粘度計、スピンドル No. 7、2 rpm、 20°C] が $500 \sim 3000$ ポイズである点 A、B と、高剪断速度領域 (783 sec^{-1}) の見掛け粘度 [JIS K2220 に準拠する見掛け粘度計、 20°C] が $20 \sim 2000$ ポイズである点 C、D とで囲まれるゾーンに含まれる粘度特性を有する一液型硬化性ペースト材料。

【請求項 6】 該一液型硬化性ペースト材料が湿気硬化タイプ、熱硬化タイプ、ホットメルトタイプ、ゾルゲルタイプ、加硫硬化タイプ、光・放射線硬化タイプのシリコーン系、ポリウレタン系、エポキシ系、合成ゴム系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、アクリル樹脂系、ポリ塩化ビニル系、熱可塑性プラスチック系、熱可塑性エラストマー系の材料である請求項 5 に記載の一液型硬化性ペースト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機械発泡装置に用いる一液型硬化性ペースト材料、更に詳しくは、ペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめて発泡性材料を製造し、これ

を吐出発泡させる方法において、特に該方法の実施に好適な機械発泡装置に用いることにより、緻密で均一な独立発泡の硬化物を得ることができる一液型硬化性ペースト材料に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

従来より、ペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめて発泡性材料を製造し、これを吐出発泡させる方法（吐出発泡方法）として、かかるペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめるのに、

ピストンがシリンダー内を往復移動して吸入工程と吐出工程を行なうピストンポンプを用い、ピストンポンプの吸入工程および／または吸入工程後においてシリンダー内にガスを供給し、次いでシリンダー内にペースト材料をバッチ式に供給し、ペースト材料の供給の終了後にピストンポンプの吐出工程を行ない、吐出工程においてガスおよびペースト材料を管路に吐出する手段を採用して、発泡性材料を得、これを吐出発泡させる方法および該方法の実施に好適な機械発泡装置が既に知られている（特開平10-272344号，日本特許第3212533号公報参照）。

【0003】

この方法は、取扱いの安全性とガス注入の信頼性が大幅に向上し、精度の高い発泡倍率制御が可能であるなどの点で極めて有用と云える。しかし、吐出発泡によって得られる硬化物（発泡体）にあつて、原料のペースト材料によっては、連続発泡（すなわち、不均一発泡）となることがあり、緻密で均一な独立発泡（すなわち、均一マイクロセル）が常に得られることが望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる要望を満足させるため鋭意検討を進めたところ、ペースト材料の粘度特性を特定化すれば、所期目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、ペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめて発

泡性材料を製造し、これを吐出発泡させる方法において、

上記ペースト材料として、図1の剪断速度と見掛け粘度の関係を示すグラフにおいて、低剪断速度領域 (0.43 sec^{-1}) の見掛け粘度 [ブルックフィールド型回転粘度計、スピンドル No. 7、2 rpm、 20°C] が 500 ~ 30000 ポイズである点 A、B と、高剪断速度領域 (783 sec^{-1}) の見掛け粘度 [JIS

K 2220 に準拠する見掛け粘度計、 20°C] が 20 ~ 2000 ポイズである点 C、D とで囲まれるゾーンに含まれる粘度特性を有する一液型硬化性ペースト材料

を用いることにより、緻密で均一な独立発泡の硬化物を得ることを特徴とする一液型硬化性ペースト材料の吐出発泡方法；並びに該方法に用いる上記粘度特性の一液型硬化性ペースト材料

を提供するものである。

【0006】

本発明に係る一液型硬化性ペースト材料は、樹脂の種類や硬化タイプに何ら制限はないが、上述の粘度特性を有することが必要であり、特に前記日本特許第 3212533 号（特開平 10-272344 号）公報に記載の機械発泡装置への使用に有用である。上記粘度範囲において、 0.43 sec^{-1} の見掛け粘度が 500 ポイズ未満であると、破泡による発泡倍率の低下が発生し、また 30000 ポイズを越えると、吐出ビード周辺部からの空気漏れが大きくなり、発泡倍率 2 倍が限度である。一方、 783 sec^{-1} の見掛け粘度が 20 ポイズ未満では、吐出時のセル破壊による発生倍率の低下が発生し、また 2000 ポイズを越えると、装置内の圧送が困難で吐出不可となる。

なお、かかる低高剪断速度に加えて中剪断速度領域 (64 sec^{-1}) の見掛け粘度 [JIS K 2220 に準拠する見掛け粘度計、 20°C] も 50 ~ 3000 ポイズ範囲に設定されていることが好ましい。

【0007】

かかる一液型硬化性ペースト材料とは、使用前には一液型であって、室温ないし加熱状態で高粘度粘稠なペースト状態を呈し、しかも、反応して硬化する硬化機構によるもの、加熱した熔融状態から室温に冷却したとき固化する機構による

もの、熱エネルギーや光、放射線エネルギー等による架橋し硬化する機構等によるものを指称する。たとえば湿気硬化タイプ、熱硬化タイプ、ホットメルトタイプ、ゾルゲルタイプ、加硫硬化タイプ、光・放射線硬化タイプで、ポリウレタン系、シリコーン系、エポキシ系、合成ゴム系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、アクリル樹脂系、ポリ塩化ビニル系、その他熱可塑性プラスチックもしくはエラストマーを成分とする組成物で、熱可塑性、熱硬化性材料のモノマー、オリゴマー、ポリマー等を用いるものが挙げられる。

【0008】

一つの実施態様としての一液型硬化性ポリウレタン系ペースト材料は、末端活性イソシアネート基（NCO基）を有するウレタンプレポリマーを成分とするものと、前記ウレタンプレポリマーおよび／またはポリイソシアネート化合物の活性イソシアネート基を不活性化するために暫定的にブロック化したブロックドウレタンプレポリマーおよび／またはブロックドポリイソシアネート化合物を成分とするものとがある。さらにこれらのウレタンプレポリマーを主成分とする湿気硬化タイプ；加熱して活性化する潜在性硬化剤と組合せた熱硬化タイプ；また通常の硬化剤および／または加熱活性化潜在性硬化剤をブロックドポリイソシアネート化合物と組合せた熱硬化タイプにすることもできる。

以上のような構成のポリウレタン系ペースト材料に用いる活性イソシアネート基含有のウレタンプレポリマーは、過剰量のポリイソシアネート化合物とポリオールとを反応させて得られる。

【0009】

上記ポリイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族または脂環族に属するもの、たとえばトリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、粗製TDI、ポリメチレン・ポリフェニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、これらのイソシアヌレート化物、

カルボジイミド化物、ビュレット化物等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0010】

上記ポリオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シヨ糖などの多価アルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、またはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加重合させたポリエーテルポリオール類、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびこれらのオリゴグリコール類、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール類のポリオール類、ポリカプロラクトンポリオールやポリエチレンアジペートのようなポリエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール等のポリオレフィンポリオール類、ヒマシ油のようなヒドロキシル基を有する高級脂肪酸エステル類、アクリルポリオール、ヒドロキシル基を有するポリシロキサンポリオール類、ポリエーテルポリオールまたはポリエステル類にビニルモノマーをグラフト反応させたポリマーポリオール等が挙げられる。

また末端活性イソシアネート基含有のウレタンプレポリマーは、ポリオール成分のOH基に対し過剰量の前記ポリイソシアネート化合物のNCO基が1.1～3.5となるように反応させて得られるものである。反応は、触媒（具体的にはジブチル錫ジラウレート等の有機錫系触媒、オクチル酸ビスマス等のビスマス系触媒、第三級アミン系触媒等）等の存在下、常温ないし60～100℃に加熱して1～24時間行なう。これによって、末端活性イソシアネート基が0.5～10重量%、粘度3000～50000センチポイズ/20℃のウレタンプレポリマーが得られる。

【0011】

かかる一液型硬化性ポリウレタン系ペースト材料は、ウレタンプレポリマーの活性イソシアネート基が空気中の湿気と反応して硬化する湿気硬化タイプとする。また、湿気硬化タイプにはポリアミンとカルボニル化合物を脱水縮合反応させたケチミン化合物、エナミン化合物、アルジミン化合物、オキサゾリジン化

合物等を湿気硬化の潜在性硬化剤として用いることができる。

一方、ウレタンプレポリマーを熱硬化タイプにするには、加熱して活性化する潜在性硬化剤を用いる。前記潜在性硬化剤としては不活性化した固形ポリアミンが好ましい。該室温固形のポリアミンとしては、たとえば中心粒径約8ミクロンの1, 12-ドデカンジアミン（融点71℃）76.9重量部と中心粒径0.02ミクロンの酸化チタンの微粉体23.1重量部とを混合し、ジェットミルにて粉碎することにより得られる、中心粒径約8ミクロンの微粉体コーティングアミンが好適である。

【0012】

なお、一液型硬化性ポリウレタン系ペースト材料に関する詳細な実施要領は、本出願人が先に出願し開示した国際公開WO95/26374号公報によるが、その要点を記載すると、ポリイソシアネート化合物とポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性イソシアネート基を含有するウレタンポリマーの夫々単独又は混合物に、不活性化した固形ポリアミン系潜在性硬化剤を加えたものであって、固形ポリアミン系潜在性硬化剤は、融点50℃以上で中心粒径20ミクロン程度の固形ポリアミンの粒子の表面に中心粒径2ミクロンの微粉体を固着させて活性アミノ基を被覆して不活性化した微粉体コーティングアミンが例示される。なお、該固形ポリアミンと微粉体の重量比が1/0.001~0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆して不活性化する。

【0013】

上記固形ポリアミンとしては、融点50℃以上で常温固形であって、芳香族または脂肪族ポリアミンで、具体的には、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノビフェニル、2, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、O-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 3-トリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 5-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、3, 4-トリレンジアミン等

の芳香族固形ポリアミン、1, 12-ドデカンジアミン、2, 10-デカンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 14-テトラデカンジアミン、1, 16-ヘキサデカンジアミン等の脂肪族固形ポリアミンが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用する。固形ポリアミンは、通常中心粒径20ミクロン以下、好ましくは3～15ミクロンに粉碎調整する。

【0014】

上記潜在性硬化剤として固形ポリアミンを不活性化する方法の一例としては、固形ポリアミンの粒子表面のアミノ基を不活性化剤で被覆して不活性化するものである。不活性化剤としては有機系または無機系微粉体を用い、固形ポリアミンの粒子表面に固着させる。微粉体は無機系の酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ジルコニア、カーボン、アルミナ、タルク等が挙げられ、有機系のポリ塩化ビニル、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等の微粒子粉体を用いることもできる。微粉体の中心粒径は2ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下のものを用いる。固形ポリアミンの不活性化処理は固形ポリアミンの粒子表面に上記の微粉体を被覆するものである。不活性化処理は固形ポリアミン粉末/微粉体の重量比が1/0.001～0.5程度とする。固形ポリアミンを所定の粒径に粉碎しつつ微粉体材料を分散混合して固形ポリアミンの表面に微粉体を固着させる。

【0015】

以上のようにして得られたウレタンプレポリマーと不活性化した固形ポリアミン系潜在性硬化剤とは、加熱して再活性化した時のポリアミンのアミノ基とイソシアネート基が1/0.5～2.0の当量比になるよう配合使用するものである。

上記により得た一液型硬化性ポリウレタン系ペースト材料は、加熱により硬化する。特に加熱温度に対して臨界的な硬化特性を有し、60℃未満では硬化しないが、80℃以上では不活性化された固形ポリアミンが再活性化されて硬化が始まり非常に短時間でほぼ硬化反応が完了するものである。

【0016】

一液型加熱硬化性ポリウレタン系ペースト材料の熱硬化タイプに用いるブロッ

クドウレタンプレポリマーおよび／またはブロックドポリイソシアネート化合物は、上記ウレタンプレポリマーおよび／またはポリイソシアネート化合物の活性 NCO 基に対してブロック剤を暫定的に反応させて不活性化するようにブロック化反応させたものである。ブロック剤としては、フェノール類（フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノールなど）、ラクタム類（ ϵ -カプトラクタム、 δ -バレロラクタム、 β -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタムなど）、オキシム類（ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなど）、活性メチレン類（マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなど）、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなど）、ベンゾトリアゾール、メルカプタン類、酸アミド類、イミド類、アミン類、イミダゾール類、尿素類等が挙げられる。特にフェノール類、ラクタム類、オキシム類が望ましい。前記ウレタンプレポリマーまたはポリイソシアネート化合物の NCO 基に対してブロック剤の活性水素基（当量比）が 0.9～1.1 となる割合で触媒の存在下 50～110℃ に加熱してブロック化反応し、活性 NCO 基をブロックしたブロックドウレタンプレポリマーまたはブロック化ポリイソシアネート化合物を得る。

これらブロック体の硬化剤は、前記ウレタンプレポリマーを得るために用いたポリオール成分の活性水素化合物の他、ポリオキシアルキレンポリアミン、アミノアルコールのアルキレンオキサイド付加物、アルキレンポリアミンのアルキレンオキサイド付加物、ポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン化物、ポリアミンのケチミン化物等が挙げられる。活性 NCO 基に対し硬化剤は、0.5～1.5 の当量比にして用いる。

【0017】

上記粘度特性を有する一液型硬化性ポリウレタン系ペースト材料には、充填剤として重質炭酸カルシウム、処理炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ジルコニア

、カーボン、アルミナ、タルク、マイカ、バルーン等、有機系のプラスチックバルーン、プラスチック粉体、プラスチック繊維等を用いる。また可塑剤（たとえばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジベンジルフタレート、トリオクチルホスフェート、エポキシ系可塑剤、アジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤等）、溶剤、揺変剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、接着付与剤、脱水剤、発泡調整剤、粘度粘性調整剤等を適宜適量配合されてよい。

【0018】

なお、主成分のウレタンプレポリマーの粘度特性のほか、充填剤の種類、粒径、配合量ないし充填剤の表面処理の有無等、また可塑剤の種類と配合量、粘度粘性調整のための添加剤等によってペースト材料の粘度粘性以外に、本発明で特定化する流動性と構造粘性との関係を示すチクソトロピック性を調整するものである。具体的には、まず、ポリウレタンプレポリマーとしてポリエーテルポリオールとジフェニルメタンジイソシアネートとを、温度80℃で2時間反応させ、末端NCO基含有量2.4%、粘度100000cps/20℃の末端活性イソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーを得る。また潜在性硬化剤である不活性化した固形ポリアミンは、中心粒径約8ミクロンの1,12-ドデカンジアミン（融点71℃）76.9重量部と中心粒径0.02ミクロンの酸化チタンの微粉体23.1重量部とを混合し、ジェットミルにて粉碎することにより、中心粒径約8ミクロンの微粉体コーティングアミン100重量部を得る。次に、上記末端活性イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマー100重量部に対して潜在性硬化剤を2～10重量部を配合し、充填剤として0～100重量部を用いる。乳白色ないし透明な発泡硬化物を得る場合には充填剤を用いず、硬質な発泡硬化物を得る場合には充填剤を多量配合する。本発明の粘度特性を得るためには充填剤には表面処理炭酸カルシウムと無処理の重質炭酸カルシウムを併用する。また強靱な発泡硬化物を得るためにカーボン、シリカなどの補強性充填剤を用いる。これらの補強性充填剤が50重量部を超えると、低剪断速度領域の粘度が高くなるというチクソトロピック性が強くなり、本発明の粘度特性から外れることがあるので、炭酸カルシウムと併用する。なお、炭酸カルシウムとして粒

径が小さくなると、補強性充填剤と同様にチクソトロピック性の粘度特性になり、 $20\mu\text{m}$ を超える炭酸カルシウムを用いて粘度特性を調整する。たとえば、充填剤として重質炭酸カルシウム10重量部（平均粒径 $45\mu\text{m}$ ）、脂肪酸処理炭酸カルシウム10重量部（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）、カーボン10重量部を用い、可塑剤20部とを混合して、低剪断速度領域2000～5000ポイズ、高剪断速度領域150～300ポイズのペースト材料で、熱硬化臨界温度が約 80°C である一液型の熱硬化性ペースト材料を得る。必要に応じてシリコンオイル、ノニオン系界面活性剤を用いても良い。

【0019】

次に、他の実施態様としての一液型硬化性シリコン系ペースト材料としては、シリコン系の湿気硬化タイプと熱硬化タイプが挙げられる。両末端に反応性の水酸基（シラノール）を持つオルガノポリシロキサン（シリコン）と、架橋剤として加水分解性の官能基が2個以上あるシランまたはシロキサン系化合物を基本とし、架橋剤は系中の水分、空気中の湿気等により加水分解反応と縮合反応によって硬化するものである。特に熱硬化性タイプに調製するには、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するポリシロキサンないしシロキサン結合を含まないモノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーを適宜用い、過酸化物などの重合開始剤を配合し熱硬化タイプにすることもできる。この場にも、一液型硬化性ポリウレタン系ペースト材料と同様に、可塑剤、充填剤、着色剤、接着付与剤、硬化反応促進触媒、発泡調製剤、粘度粘性調整剤等を配合して調製する。

【0020】

本発明の特定の粘度特性を得るには、たとえばシリコン50～90重量%、架橋剤2～10重量%、充填剤5～50重量%に、必要に応じて微量な触媒、接着付与剤を配合すればよい。特に、かかる粘度特性の一液型硬化性シリコン系ペースト材料には、低圧ガスが分散し易く、略真球状に発泡、整泡し；破泡や消泡を防止するために界面活性剤やシリコンオイル等を配合する。一液型硬化性シリコン系ペースト材料は特に、乳白色ないし透明な硬化物を得ることができる。

【0021】

上記ポリウレタン系とシリコーンの他、一液型硬化性ペースト材料には、末端アルコキシシリル基含有ポリアルキレンエーテルポリマー、末端アルコキシシリル基含有ビニルポリマーを主成分とする湿気硬化タイプ、または熱硬化タイプとすることができる。一液型硬化性ペースト材料の熱硬化タイプは、上記ポリウレタン系、シリコーンの他、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられ、過酸化物架橋、ポリアミン化合物架橋、ポリアミド化合物架橋をさせるものも挙げられる。

【0022】

一液型硬化性ペースト材料の光・放射線硬化タイプには、紫外線架橋、光架橋、電子線架橋などが含まれ、不飽和二重結合を有する硬化性モノマーおよび／またはオリゴマーを主成分とし、更にゴム、エラストマー、その他ポリマー、光反応開始剤等を配合する。特に光・放射線硬化タイプは、透明な硬化物にするのに良い。充填剤等不透明な場合、光・放射線エネルギーがペースト材料まで透過し難いので、硬化性に難点があることがある。

上記光硬化性モノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メトキシエチルアクリレート、*n*-ブトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、トリエチレンアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、1, 5-ペンタンジオールアクリレート、ペンタンエリスリトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、 α 、 ω -ジアクリロイルビスエチレングリコールフタレート、 α 、 ω -ジアクリロイルビスエチレングリコールテトラヒドロフタレート等が挙げられる。

【0023】

上記光硬化性オリゴマーとして、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂が挙げられる。ウレタンアクリレート樹脂は、硬化後の柔軟性および弾性を付与するので好ましい。光硬化性オリゴマーは、硬化物の特性を決定付けるベースレジンである。光硬化性モノマーおよび／またはオリゴマーの配合量は20～95重量%、好ましくは30～90重量%で用いる。

上記ゴム、エラストマー、その他ポリマーとして、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリイソブチレンゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ニトリルブチルゴム、ポリクロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンイソプレンゴム、アクリルゴム、ポリブチレン、ポリブテン、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルブチラール、熱可塑性エポキシ樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらはモノマーやオリゴマーに溶解させるか、あるいは均一に分散させて用いる。

【0024】

上記光反応開始剤は、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンジル、アセトフェノン、アントラキノン、フェナントキノン、ベンジルスルフィド、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン等が挙げられる。光反応開始剤は、主成分100重量部に対し1～7重量部、好ましくは2～5重量部を配合する。必要に応じて重合禁止剤等を配合することができる。

【0025】

さらにまた、一液型硬化性ペースト材料として、室温固形で加熱して溶融した状態から室温に冷却したとき固化する機構によるホットメルトタイプには、熱可塑性樹脂を成分とする、加熱して溶融し、室温冷却して固化するものが挙げられる。熱可塑性樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレン酢ビ共重合体、SEBS等のポリオレフィン共重合体類、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリ

デン、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、スチレンブタジエン、ポリブタジエン、およびこれらの共重合体などが挙げられる。これら熱可塑性樹脂に、架橋性官能基として水酸基、カルボキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、アルコキシシリル基等を付与せしめ、これに該官能基と反応する官能基を含有する化合物を組合せて一液型硬化性ペースト材料にすることができる。

【0026】

ゾルゲルタイプとしては、プラスチゾル系の一液型硬化性ペースト材料を指称し、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等の微粉末を可塑剤に分散して得られる。ゾル状態の一液型硬化性ペースト材料である。これは、加熱するとゾルからゲルに硬化する。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明に係る一液型硬化性ペースト材料の吐出発泡方法について具体的に説明する。

先ず、かかる吐出発泡方法の実施に際し、たとえば図2に示される機械発泡装置が好適に使用され、該装置は、ガス供給装置10、一液型硬化性ペースト材料供給装置11、ピストンポンプ12、制御装置13、加圧装置14、分散装置15および吐出装置16から構成されている。

【0028】

上記ガス供給装置10は、 $0.1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ 程度に調整された低圧力のガスを供給する。

このガス供給装置10は、コンプレッサからの圧縮空気を受け入れるポート31、圧力調整弁34、およびガス流量計35などから構成される。ガスとしては、圧縮空気に限らず、炭酸ガス、窒素ガスなどを用いることができる。

【0029】

上記一液型硬化性ペースト材料供給装置11は、一液型硬化性ペースト材料Pを管路39Aに、 $100 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $150 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$ 程度に調整した高圧力で送出する。本例では、一液型硬化性ペースト材料圧送

用のポンプとして、フォロアプレート式のプランジャーポンプ42Aなどを用いる。プランジャーポンプ42Aは、収納缶に充填された一液型硬化性ペースト材料PMを高压で管路39Aに送出する。

【0030】

上記ピストンポンプ12は、交互に動作する2つのピストンポンプ45A, 45Bからなる。各ピストンポンプ45A, 45Bは、それぞれのピストンがモータM2A, M2Bによって往復直線駆動され、これによってピストンがシリンダー内を往復移動して吸入工程と吐出工程を行なう。ピストンポンプ45A, 45Bは、管路39Aと管路44Aとの間に介在し、ペースト材料供給装置11から圧送される一液型硬化性ペースト材料PMと、ガス供給装置10から送出されるガスとを、所定の圧力でバッチ式に導入する。

【0031】

ここで、ピストンポンプ45A（および45B）の構造について、図3を参照して説明する。

ピストンポンプ45Aは、シリンダー451、シリンダー451内を密に摺動するピストン452、およびシリンダー451に設けられた3つのニードル弁NV1, NV3, NV5からなっている。

ニードル弁NV5は、吐出制御用であり、ピストンポンプ45Aにおける吐出工程のストローク端部に設けられている。ニードル弁NV3は、ガスの供給制御用であり、吐出工程のストローク端部の近傍に設けられている。ニードル弁NV1は、一液型硬化性ペースト材料PMの供給制御用であり、吸入工程のストローク端部の近傍に設けられている。

【0032】

これらのニードル弁NV1, NV3, NV5は互いにほぼ同一の構造であり、ニードル453が空気圧シリンダーにより駆動され軸方向に移動し、ニードル453の先端部がシリンダー451の内周面または端面に設けられた開口部454を開閉する。弁本体には弁室内に連通するポート455が設けられている。

ニードル弁NV1, NV3, NV5が閉じた状態において、ニードル453の先端部はシリンダー451の内周面または端面と面一であり、ピストン452と

の間のデッドスペースは実質的に零となっている。従って、ニードル弁 NV 1, NV 3, NV 5 が閉じた状態においては、シリンダー 4 5 1 の内部に供給されたガスまたはペースト材料の一部がそれらニードル弁 NV 1, NV 3, NV 5 の弁室などに入り込んで滞留することがなく、ニードル弁 NV 5 が開いて吐出工程が行なわれると、シリンダー 4 5 1 の内部に供給されたガスおよび一液型硬化性ペースト材料の全部が吐出される。

【0033】

なお、管路 3 9 B にはチェック弁 CV 3, CV 4 が、管路 4 4 A にはチェック弁 CV 5, CV 6 がそれぞれ設けられている。ピストンポンプ 4 5 A, 4 5 B のシリンダーの容量（吐出容量）は、ピストン 4 5 2 の直径およびストローク（移動距離）によって定まる。

【0034】

上記制御装置 1 3 は、各ピストンポンプ 4 5 A, 4 5 B のシリンダー 4 5 1 内に、吸入工程において吸入工程後にガスを供給し、吸入工程の後に一液型硬化性ペースト材料 PM を供給し、一液型硬化性ペースト材料 PM の供給の終了後に吐出工程を行ってガスおよび一液型硬化性ペースト材料を管路 4 4 A に吐出するように、モータ M 1 A, M 2 A, M 2 B およびニードル弁 NV 1, NV 3, NV 5 を制御する。

【0035】

さらに、ここで図 4 のタイミングチャートに基づき、ピストンポンプが如何に動作するかを説明する。

いずれかのピストンポンプ 4 5 A, 4 5 B において、ピストン 4 5 2 が吐出端から吸入端まで移動し、吸入工程を行なう。この間において、ピストン 4 5 2 の移動が開始されてから時間 T 1 を経過した後にニードル弁 NV 1 が開き、ガスが供給される。時間 T 1 は 1 ～ 2 秒程度であり、この間においては、シリンダー 4 5 1 の内部は負圧となる。ピストンが吸入端に至った後、しばらくしてからニードル弁 NV 1 が閉じる。従って、吸入工程が終了すると、シリンダー 4 5 1 の内部は調整された圧力のガスが充填された状態となる。なお、設定値よりも少ない場合には、制御装置 1 3 から警報が出される。このように、吸入工程におけるガ

スの供給量は制御装置 13 によって監視されている。

【0036】

ニードル弁 NV 1 が閉じてから時間 T 3 が経過した後、ニードル弁 NV 3 が開く。時間 T 3 は 0.1 ~ 0.5 秒程度であり、これによってニードル弁 NV 1 と NV 3 が同時に開くことが防止される。ニードル弁 NV 3 が開いている時間 T 4 の間に、一液型硬化性ペースト材料供給装置 11 から一液型硬化性ペースト材料 P M が供給され、シリンダー 451 の内部に充填される。一液型硬化性ペースト材料は高圧であるから、シリンダー 451 内に先に充填されていた低圧のガスはその圧力比に等しい割合で圧縮され、その結果、容積がほぼ無視できる程度になる。

【0037】

たとえば、低圧ガスが 1 kg/cm^2 、一液型硬化性ペースト材料が 200 kg/cm^2 とすると、ガスの容積は約 $1/200$ となる。この場合は、シリンダー 451 の容積に等しい量の一液型硬化性ペースト材料と、同容積の 1 kg/cm^2 のガスとが混合することになる。なお、シリンダー 451 の容積と同じ容積の 1 kg/cm^2 のガスは、シリンダー 451 の容積の 2 倍の大気圧（圧力 0 kg/cm^2 ）のガスと同じである。つまり、 1 kg/cm^2 のガスを供給するということは、吸入工程においてガスを供給するまではシリンダー内の圧力は略 -1 kg/cm^2 の負圧であるが、ガスを供給して $+1\text{ kg/cm}^2$ の圧力に加圧することに相当する。従って、ガスを大気圧に換算したときの低圧ガスと一液型硬化性ペースト材料との混合比率 R は 2 対 1 である。低圧ガスの供給圧力を P 1 として一般化すると、混合比率 R は $(P 1 + 1)$ 対 1 となる。つまり、低圧ガスの供給圧力 P 1 を調整することによって、混合比率 R を容易に調整または制御することができる。

【0038】

また、これらの低圧ガスと一液型硬化性ペースト材料とが混合し且つ分散状態となった後で大気中に吐出して発泡させた場合には、容積は 3 ($= 1 + 2$) 倍となる。つまり、この場合の発泡倍率 A は「3」となる。低圧ガスの供給圧力を P 1 として一般式で表わすと、発泡倍率 A は $(P 1 + 2)$ となる。

ニードル弁 NV 3 が閉じてから時間 T 5 を経過した後に、ニードル弁 NV 5 が

開き、ピストン 452 が吸入端から吐出端まで移動し、吐出工程を行なう。時間 T5 は 0.1 ~ 0.5 秒程度の範囲内である。吐出工程の間において、ニードル弁 NV1, NV3 が閉じており、そのニードル 453 の先端部はシリンダー 451 の内周面と面一であるので、そこにデッドスペースはなく、シリンダー 451 内に充填された低圧ガスと一液型硬化性ペースト材料の全部がニードル弁 NV5 の開口部 454 から吐出される。吐出工程が終了して時間 T6 が経過した後に、次の吸入工程が開始する。時間 T6 は 0.1 ~ 0.5 秒程度の範囲内である。

【0039】

各ピストンポンプ 45A, 45B は、一方が吐出工程を終了した後に他方が吐出工程を開始する。その結果、各ピストンポンプ 45A, 45B からは、混入状物（最大発泡性材料）が管路 44A に交互に吐出される。混入状物は、管路 44A 内において、1 回の吐出工程分の一液型硬化性ペースト材料と圧縮された低圧ガスとがそれぞれ 2 層状となり、2 層状のものが不連続に連なった状態となり、管路 44A 内の混入状物がパルス状に存在する状態となる。このようにしておくことによって、後で分散工程を行った場合にその分散がより旨く行なわれる。

【0040】

上記加圧装置 14 は、モータにより直線往復駆動されるピストンによって流体を加圧するピストンポンプ 51A, 51B、開閉弁 52A, 52B, 53A, 53B、および圧力センサ 55A, 55B などから構成されている。

管路 44A に送出された混入状物は、交互に動作するピストンポンプ 51A, 51B によって供給され、次いで管路 57A, 57B に圧送される。たとえば、ピストンポンプ 51A の動作に際しては、開閉弁 52A が開き、開閉弁 53A が閉じた状態でピストンが上昇移動すると、管路 44A の混入状物がシリンダー内に吸入される。開閉弁 52A が閉じ開閉弁 53A が開いた状態でピストンが下降移動すると、シリンダー内の混入状物が押し出され、加圧状態になる。シリンダー内の圧力は圧力センサ 55A によって検出され、検出信号が制御装置 13 に送られる。ピストンポンプ 51A からの押出し圧力は 150 kg/cm^2 以上とする。ピストンを駆動するモータは、制御装置 13 からの信号によって制御され、これによってピストンポンプ 51A の吸入と押出しおよびその流量（押出し量）が制

御されている。

【0041】

上記分散装置15（および吐出装置16）は、分散用管路61、開閉弁65、吐出用管路71、吐出開閉弁72、およびノズル73で構成されている。

分散用管路61は、長さが2～10m程度のホースである。分散用管路61内において、混入状物の圧力は150kg/cm²以上、たとえば200～250kg/cm²である。加圧された混入状物が分散用管路61を流通する間に、ガスが平均直径0.01mm程度の微細なものとなってペースト材料PM内に分散する。

【0042】

開閉弁65から送出された混入状物は、吐出開閉弁72が開いているときは、常圧下におかれることにより、ノズル73から吐出し、このとき一液型硬化性ペースト材料に圧縮され、微細に分散した低圧ガスが膨張して発泡する。ノズル73を所定の軌跡で移動させることによって、発泡倍率1.5～5の発泡性材料を発泡塗布することができる。

発泡塗布した一液型硬化性ペースト材料を放置（自然硬化）または適当な硬化処理に付すことにより、緻密で均一な独立発泡の硬化物（発泡体）が得られる。

なお、かかる硬化物の発泡セルの保形性の指標として、吸水率10%以下およびセル径500μm以下を有する。

【0043】

【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

上述の吐出発泡方法において、下記粘度特性を有する一液型硬化性ペースト材料と1kg/cm²の低圧ガスを用い、機械的に分散せしめて発泡性材料を得、これを吐出発泡させ、次いで硬化させたところ、吸水率2～3%およびセル径50～100μmの独立発泡の硬化物が得られた。

一液型硬化性 ペースト材料(注)	見掛け粘度 (ポイズ)	
	(0.43 sec ⁻¹)	(783 sec ⁻¹)
A.一液型熱硬化性ポリウレタン系	2400	175
B.一液型湿気硬化性ポリウレタン系	20000	400
C.一液型湿気硬化性シリコン系	3000	600

注)

A. サンスター技研(株)製「ペンギンフォームPU-A」

B. 同(株)製「ペンギンフォームPU-B」

C. 同(株)製「ペンギンフォームSR-C」

【0044】

【発明の効果】

上記の結果から、適正な粘度特性を有する一液型硬化性ペースト材料からは、緻密で均一な独立発泡の硬化物が得られることが認められ、この発泡硬化物は、断熱化、軽量化、緩衝化、クッション化、防音化、制振化、衝撃吸収化、保護、加飾装飾表皮、止水、気密の機能の要求される土木建築建材、包装、電気電子機器、自動車、家庭用品、スポーツ、生活用品等に適用することができる。

このように本発明にあって、発泡性材料は、たとえばシーリング材、接着剤、コーティング材、ガスケット材、パッキン、緩衝材、断熱材、発泡成形体等に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るペースト材料の粘度特性を示すグラフである。

【図2】 機械発泡装置の回路図である。

【図3】 ピストンポンプの構造を示す断面正面図である。

【図4】 ピストンポンプの動作を説明するためのタイミングチャートである。

【符号の説明】

10：ガス供給装置

1 1 : 一液型硬化性ペースト材料供給装置

4 5 A : ピストンポンプ

4 5 B : ピストンポンプ

1 3 : 制御装置

1 4 : 加圧装置

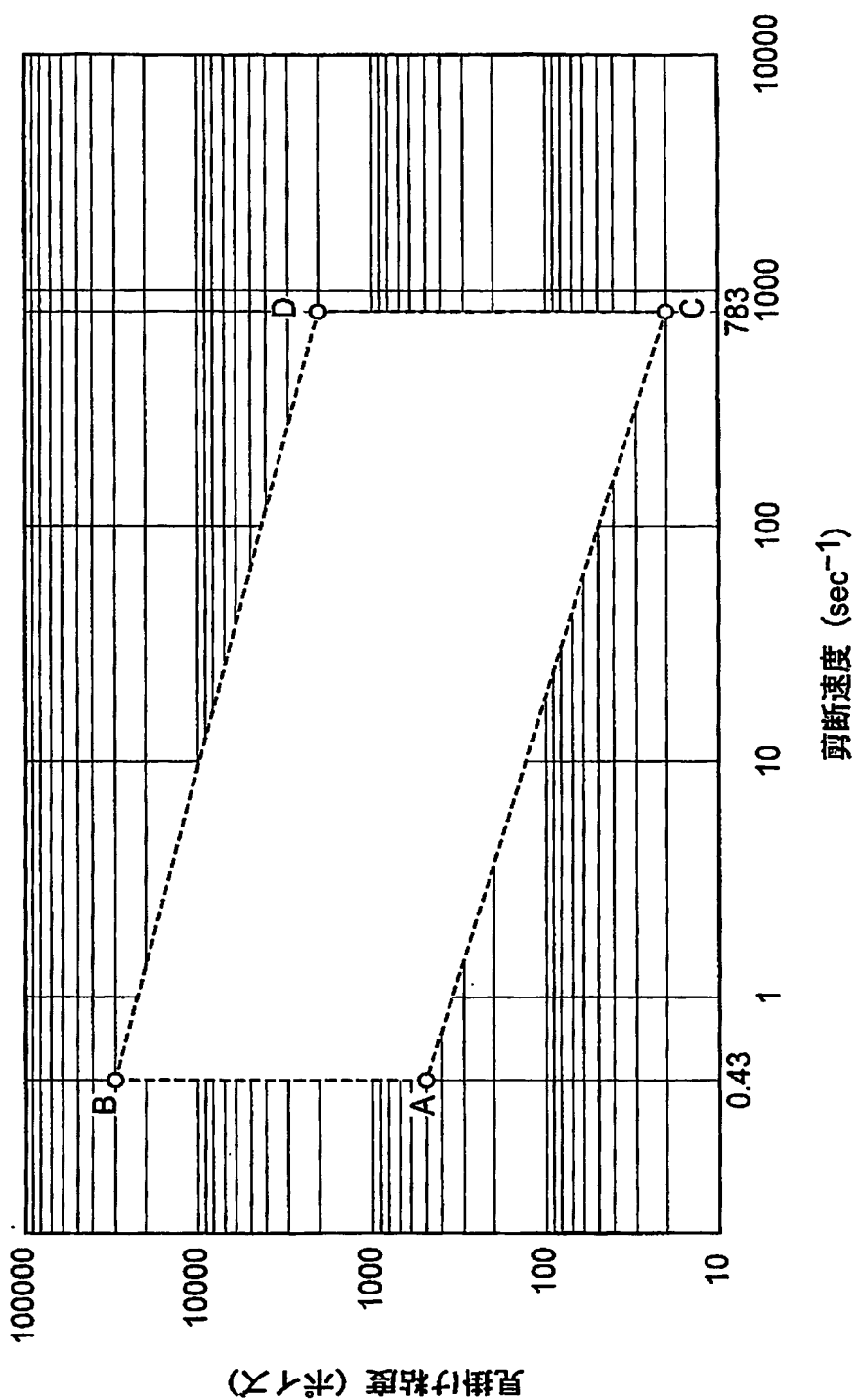
1 5 : 分散装置

1 6 : 吐出装置

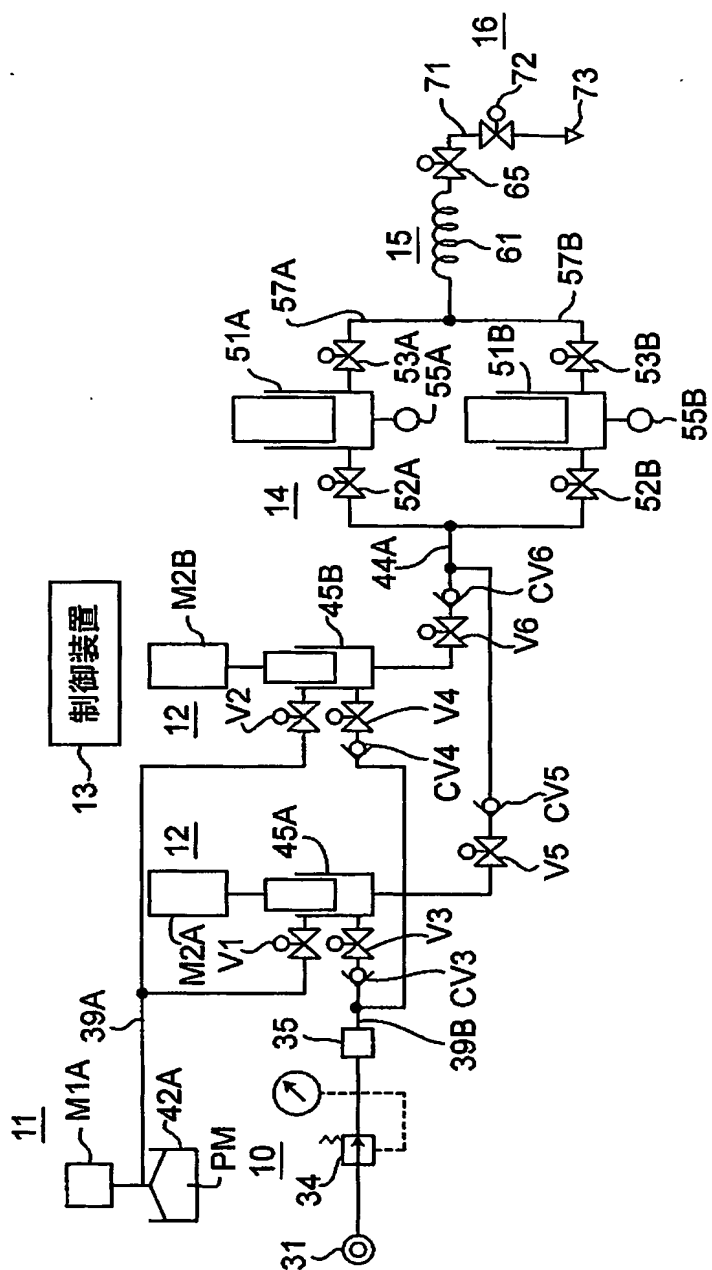
【書類名】

図面

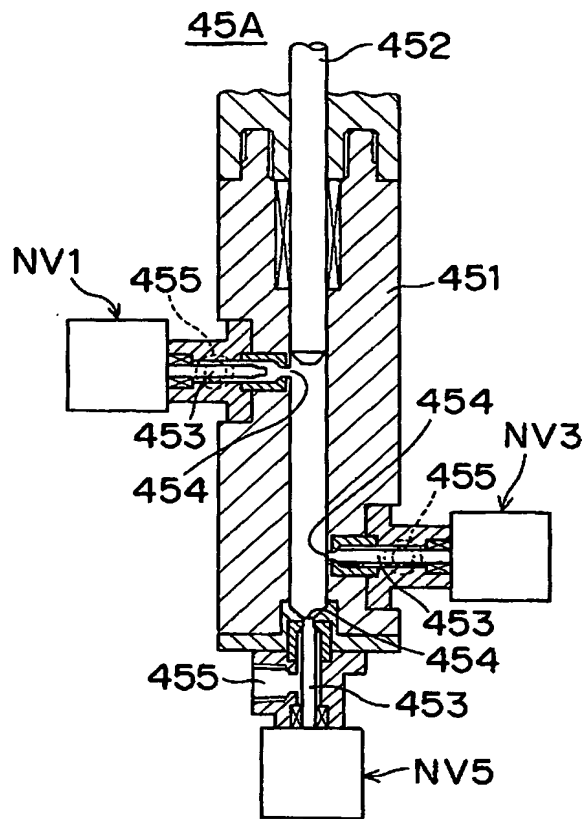
【図 1】



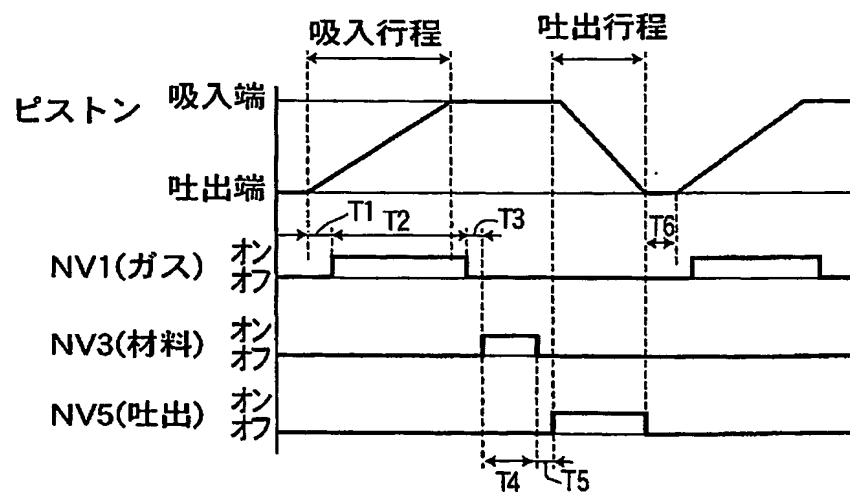
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ペースト材料と低圧ガスを機械的に混入分散せしめて発泡性材料を製造し、これを吐出発泡させる方法において、特に該方法の実施に好適な機械発泡装置に用いることにより、緻密で均一な独立発泡の硬化物を得ることができる一液型硬化性ペースト材料を提供する。

【解決手段】 本発明の一液型硬化性ペースト材料は、図1の剪断速度と見掛け粘度の関係を示すグラフにおいて、低剪断速度領域 (0.43 sec^{-1}) の見掛け粘度 [ブルックフィールド型回転粘度計、スピンドルNo. 7、2 rpm、20℃] が500～30000ポイズである点A、Bと、高剪断速度領域 (783 sec^{-1}) の見掛け粘度 [JIS K2220に準拠する見掛け粘度計、20℃] が20～2000ポイズである点C、Dとで囲まれるゾーンに含まれる粘度特性を有する一液型硬化性ペースト材料である。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 185562

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2003- 1036

【補正をする者】

 【識別番号】 390008866

 【氏名又は名称】 サンスター技研株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100062144

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青山 葆

【手続補正 1】**【補正対象書類名】** 特許願**【補正対象項目名】** 発明者**【補正方法】** 変更**【補正の内容】****【発明者】****【住所又は居所】** 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社
内**【氏名】** 高田 正春**【発明者】****【住所又は居所】** 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社
内**【氏名】** 越智 信二**【発明者】****【住所又は居所】** 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社
内**【氏名】** 奥田 伸二**【その他】** 第二発明者の氏名を出願人からの出願依頼書に基づき「越知 信二」と記載していましたが、その後、出願人からの連絡により正しくは「越智 信二」であることが判明いたしました。このように、明らかな誤記の訂正でありますので、本補正をお認め下さい。**【プルーフの要否】** 要

特願 2 0 0 3 - 0 0 1 0 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 0 8 8 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府高槻市明田町 7 番 1 号

氏 名

サンスター技研株式会社